

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 141 356
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84112672.5

(51) Int. Cl.⁴: C 07 C 7/08
//B01D3/40

(22) Anmeldetag: 19.10.84

(30) Priorität: 28.10.83 DE 3339157

(72) Erfinder: Wagner, Ulrich, Dr.
Knospstrasse 7
D-6703 Limburgerhof(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.05.85 Patentblatt 85/20

(72) Erfinder: Volkamer, Klaus, Dr.
Heidelberger Ring 21
D-6710 Frankenthal(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

(72) Erfinder: Schneider, Klaus-Juergen, Dr.
Trittbrunnenweg 16
D-6730 Neustadt(DE)

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Weis, Josepha
Carl-Bosch-Ring 2
D-6710 Frankenthal(DE)

(72) Erfinder: Lindner, Alfred, Dr.
Ringstrasse 30
D-6712 Bobenheim-Roxheim(DE)

(72) Erfinder: Mayer, Hans-Horst
Friedrich-Ebert-Strasse 4
D-6720 Speyer(DE)

(72) Erfinder: Kaibel, Gerd
Robert-Bosch-Strasse 4
D-6840 Lampertheim 1(DE)

(54) Verfahren zur Gewinnung eines konjugierten Diolefins und/oder Olefins aus einem C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines konjugierten Diolefins und/oder Olefins bzw. Oleingemisches aus einem das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefine enthaltenden C₄-oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch, welches im selektiven Lösungsmittel schwerer als das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. die Olefine lösliche Kohlenwasserstoffe und im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe als das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. die Olefine enthält, bei dem das C₄-oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch mittels Extraktivdestillation in ein die schwerer löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltendes Destillat, einen das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Oleingemisch enthaltenden Produktstrom und einen die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Strom aufgetrennt wird, bei dem man die Extraktivdestillation unter Verwendung

- einer Destillatabzugszone (= Trennzone C),
- einer Zulaufzone für das Ausgangs-C₄-oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch (= Trennzone A),
- einer Produktabzugszone für den Produktstrom (= Trennzone B) und
- einer Ausstreifzone, in der das selektive Lösungsmittel zurückgewonnen und aus der die leichter löslichen

Kohlenwasserstoffe enthaltende Strom abgezogen wird (= Trennzone D), durchgeführt, wobei man

- a) das Ausgangs-C₄-oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch der Trennzone A zuführt,
- b) das der Extraktivdestillation zuzuführende selektive Lösungsmittel im oberen Teil der Trennzone C zugibt,
- c) das im unteren Teil der Trennzone C erhaltene beladene selektive Lösungsmittel zu einem Teil im oberen Teil der Trennzone A und zum anderen Teil im oberen Teil der Trennzone B zuführt,
- d) das im unteren Teil der Trennzone A erhaltene beladene selektive Lösungsmittel und das im unteren Teil der Trennzone B erhaltene beladene selektive Lösungsmittel der Trennzone D zuführt, aus der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltende Strom und ein Strom des von den Kohlenwasserstoffen ganz oder teilweise befreiten selektiven Lösungsmittels abgezogen werden,
- e) aus der Trennzone B einen das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Oleingemisch enthaltenden Produktstrom abzieht und
- f) aus der Trennzone C das Destillat abzieht.

EP 0 141 356 A2

Verfahren zur Gewinnung eines konjugierten Diolefins und/oder Olefins aus einem C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch

- 05 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines konjugierten Diolefins und/oder Olefins bzw. Olefingemisches aus einem das konjugierte Diolefin und/oder das Olefin bzw. Olefine enthaltenden C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch durch Extraktivdestillation mittels eines selektiven Lösungsmittels.
- 10 Die Extraktivdestillation ist ein bekanntes Verfahren zur Trennung von Gemischen, die durch übliche fraktionierte Destillation nicht leicht trennbar sind, z.B. wenn die zu trennenden Komponenten ein Azeotrop bilden oder geringe Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten besitzen. Bei
- 15 der Extraktivdestillation wird in die Destillationskolonne eine solche Menge eines relativ schwer flüchtigen Lösungsmittels eingeführt, daß die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der zu trennenden Komponenten erhöht werden und damit eine destillative Trennung ermöglicht wird. Typische Anwendungsbeispiele für die extraktive Destillation finden sich
- 20 beispielsweise in C.S. Robinson et al "Elements of Fractional Distillation", 4. Auflage, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1959), S. 291.
- 25 Es ist bekannt, z.B. aus der DE-AS 15 68 902, DE-PS 11 63 795 oder aus The Soviet Chemical Industry, Nr. 11, November 1971, Seiten 719 bis 723, konjugierte Diolefine aus einem C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch durch Extraktivdestillation unter Verwendung eines selektiven Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches zu gewinnen. Die selektiven Lösungsmittel können weitgehend wasserfrei verwendet werden. Dem selektiven Lösungsmittel kann auch zur Erhöhung der Selektivität und gegebenenfalls zur Erniedrigung des Siedepunktes Wasser zugemischt werden. Besonders bewährt hat sich für die Gewinnung eines konjugierten Diolefins aus einem C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch die Anwendung von zwei hintereinander geschalteten Stufen der Extraktivdestillation.
- 30
- 35 In einer solchen zweistufigen Extraktivdestillation werden beispielsweise in der ersten Stufe der Extraktivdestillation ein die weniger löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltendes Destillat (Raffinat) und ein das konjugierte Diolefin und die löslicheren Kohlenwasserstoffe und das selektive
- 40 Lösungsmittel enthaltender Extrakt abgetrennt. Dieser Extrakt wird vom selektiven Lösungsmittel befreit, wobei ein Gemisch aus dem konjugierten Diolefin und den löslicheren Kohlenwasserstoffen erhalten wird. Dieses Gemisch wird einer zweiten Extraktivdestillation mit dem selektiven Lösungs-

mittel unterworfen, wobei das konjugierte Diolefin als Destillat und ein Extrakt erhalten werden, der die löslicheren Kohlenwasserstoffe und das selektive Lösungsmittel enthält. Der erhaltene Extrakt wird anschließend vom selektiven Lösungsmittel befreit, wobei ein die löslicheren Kohlenwas-
05 serstoffe enthaltender Kohlenwasserstoffstrom erhalten wird. Dieses Ver- fahren ist jedoch nicht in jeder Beziehung zufriedenstellend.

Die vorliegende Erfindung soll nun eine Verbesserung der Arbeitsweise und Wirtschaftlichkeit der bekannten Verfahren bewirken.

10 Es wurde nun ein vorteilhaftes Verfahren gefunden, zur Gewinnung eines konjugierten Diolefins und/oder Olefins bzw. Olefingemisches aus einem das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefine enthaltenden C₄- oder C₅- Kohlenwasserstoffgemisch, welches im selektiven Lösungsmittel schwerer als das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. die Olefine lös-
15 liche Kohlenwasserstoffe und im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe als das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. die Olefine enthält, bei dem das C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoffge-
20 misch mittels Extraktivdestillation in ein die schwerer löslichen Kohlen- wasserstoffe enthaltendes Destillat, einen das konjugierte Diolefin und/ oder Olefin bzw. Olefingemisch enthaltenden Produktstrom und einen die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Strom aufgetrennt wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Extraktivdestilla-
tion unter Verwendung

- 25
- einer Destillatabzugszone (= Trennzone C),
 - einer Zulaufzone für das Ausgangs-C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoff- gemisch (= Trennzone A),
 - einer Produktabzugszone für den Produktstrom (= Trennzone B) und
 - 30 - einer Ausstreifzone, in der das selektive Lösungsmittel zurückgewonnen und aus der der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe ent- haltende Strom abgezogen wird (= Trennzone D),

durchführt, wobei man

- 35
- a) das Ausgangs-C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch der Trennzone A zuführt,
 - b) das der Extraktivdestillation zuzuführende selektive Lösungsmittel im oberen Teil der Trennzone C zugibt,
 - 40 c) das im unteren Teil der Trennzone C bei dem selektiven Lösungsmittel zu einem Teil im oberen Teil der Trennzone A und zum anderen Teil im unteren Teil der Trennzone B zuführt,

- d) das im unteren Teil der Trennzone A erhaltene beladene selektive Lösungsmittel und das im unteren Teil der Trennzone B erhaltene beladene selektive Lösungsmittel der Trennzone D zuführt, aus der der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltende Strom und ein Strom des von den Kohlenwasserstoffen ganz oder teilweise befreiten selektiven Lösungsmittels abgezogen werden,
05 e) aus der Trennzone B einen das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefingemisch enthaltenden Produktstrom abzieht und f) aus der Trennzone C das Destillat abzieht.

10

Nach dem neuen Verfahren kann die Umlaufmenge des selektiven Lösungsmittels unter sonst gleichen Bedingungen stark reduziert werden. Der Durchmesser der Trennkolonnen kann daher vermindert werden, so daß sich die Investitionskosten entsprechend verringern. Gleichzeitig kann auch der 15 Dampf- und Strombedarf erheblich reduziert werden, so daß sich neben der Reduktion der Investitionskosten gleichzeitig eine erhebliche Reduktion der Energieverbräuche ergibt.

Als konjugierte Diolefine enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch, das als 20 Ausgangsgemisch für das Verfahren der vorliegenden Erfindung geeignet ist, kann beispielsweise eine C₄- oder C₅-Fraktion, die durch thermisches Cracken einer Petroleumfraktion (z.B. LPG, Naphtha usw.) erhalten wurde, eine durch Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhaltenes Butadien enthaltende Fraktion und eine durch Dehydrierung von Isopentan und/oder 25 Isoamylen erhaltene Isopren enthaltende Fraktion verwendet werden. Im allgemeinen enthält das C₄-Kohlenwasserstoffgemisch 1,3-Butadien als konjugiertes Diolefin, Butane, n-Butene, Isobuten, Vinylacetylen, Ethylacetylen, 1,2-Butadien und gegebenenfalls geringe Mengen C₃- und/oder C₅-Kohlenwasserstoffe. Das C₅-Kohlenwasserstoffgemisch enthält in der Regel 30 Isopren, trans- und cis-1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien und Cyclopentadien als konjugierte Diolefine sowie Pentane, n-Pentene, Isoamylen, Cyclopentan, Cyclopenten, höhere Acetylene.

Diese konjugierten Diolefine enthaltenden Kohlenwasserstoffgemische 35 können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren neben der Gewinnung des konjugierten Diolefins zur gleichzeitigen Gewinnung eines Olefins oder Olefingemisches verwendet werden. Mit besonderem Vorteil können aus den C₄-Kohlenwasserstoffgemischen neben 1,3-Butadien gleichzeitig n-Buten oder n-Butengemische gewonnen werden.

40

Geeignete selektive Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind z.B. Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfurol, N-alkylsubstituierte niedere aliph-

tische Säureamide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon. Im allgemeinen werden N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide verwendet. Mit besonderem Vorteil werden von den Lösungsmittel Dimethylformamid und insbesondere N-Methylpyrrolidon verwendet.

Es können jedoch auch Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander, z.B. von N-Methylpyrrolidon mit Acetonitril, Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser und/oder mit tert.-Butylethern, z.B. Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether, oder mit Tetrahydrofuran eingesetzt werden.

Fig. 1 ist ein schematisches Diagramm einer Ausführungsform der Extraktivdestillation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren. L₁ bis L_g bedeuten die Führung des selektiven Lösungsmittels bzw. des mit Kohlenwasserstoffen beladenen selektiven Lösungsmittels und G₁ bis G₆ den Fluß der Kohlenwasserstoffe zwischen bzw. innerhalb der Trennzonen. F ist die Zuführung für das Ausgangs-Kohlenwasserstoffgemisch, R der Abzug für das Destillat, P der Abzug für den Produktstrom und N der Abzug für den die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Strom.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das selektive Lösungsmittel im allgemeinen in der oberen Hälfte, vorzugsweise im oberen Drittel, zweckmäßig an einem Punkt unterhalb des Abzuges des Destillats R, zugeführt. Das zugeführte Lösungsmittel kann mit Kohlenwasserstoffen vorbeladen, es kann jedoch auch, was bevorzugt wird, unbeladen sein bzw. nur eine geringe Restladung aufweisen. Vorzugsweise wird der Trennzone C das aus der Abstreifzone D erhaltene, ganz oder teilweise von Kohlenwasserstoffen befreite selektive Lösungsmittel zugeführt. Das im unteren Teil, im allgemeinen in der unteren Hälfte, vorzugsweise im unteren Drittel, beispielsweise am Boden von Trennzone C, abgezogene beladene selektive Lösungsmittel wird zu einem Teil (über L₂) im oberen Teil, im allgemeinen in der oberen Hälfte, vorzugsweise im oberen Drittel, insbesondere im oberen Viertel, der Trennzone A und zum anderen Teil (über L₃) im oberen Teil, im allgemeinen in der oberen Hälfte, vorzugsweise im oberen Drittel, insbesondere im oberen Viertel, der Trennzone B, vorzugsweise oberhalb des Zulaufpunktes des Ausgangs-C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisches zur Trennzone A bzw. oberhalb des Abzugspunktes des Produktstroms aus Trennzone B zugeführt. Das Verhältnis, in dem das aus der Trennzone C abgezogene beladene Lösungsmittel auf die Trennzone A und B verteilt wird, be-

trägt im allgemeinen 1:50 bis 50:1, vorzugsweise 1:10 bis 10:1, insbesondere 5:1 bis 1:5.

- Die in den Trennzonen A und B aufsteigenden, im Gegenstrom zum selektiven Lösungsmittel geführten Kohlenwasserstoffe, die im oberen Teil der Trennzonen A und B über G_1 und G_2 abgezogen werden, werden zweckmäßig der Trennzone C im unteren Teil, im allgemeinen in der unteren Hälfte, vorzugsweise im unteren Drittel, insbesondere im unteren Viertel, zugeführt. Die Trennstufenzahl in den Trennzonen A und B kann gleich oder unterschiedlich sein. Das zu trennende Ausgangs- C_4 - oder C_5 -Kohlenwasserstoffgemisch wird der Trennzone A (über F) zugeführt, zweckmäßig in einem mittleren Bereich, vorzugsweise in einem Bereich, der sich zwischen dem oberen Fünftel und dem unteren Fünftel, insbesondere zwischen dem oberen Viertel und dem unteren Viertel von Trennzone A erstreckt. Das Gemisch kann gasförmig oder flüssig zugeführt werden, wobei ein gasförmiger Zulauf bevorzugt ist. Es kann zweckmäßig sein, einen oder mehrere weitere Kohlenwasserstoffzuläufe den Trennzonen A, B und C und/oder D zuzuführen. Im allgemeinen handelt es sich bei den weiteren Kohlenwasserstoffzuläufen um aufzutrennende Kohlenwasserstoffgemische, die sich vom Ausgangs- C_4 - oder C_5 -Kohlenwasserstoffgemisch in der Zusammensetzung unterscheiden und für die in der Regel eine andere Zulaufstelle als die für das Ausgangs- C_4 - oder C_5 -Kohlenwasserstoffgemisch gewählt wird. Im allgemeinen wird für diese weiteren Kohlenwasserstoffzuläufe ein Zulaufpunkt in der Trennzone A bevorzugt, falls das weitere Kohlenwasserstoffgemisch sowohl leichter als auch schwerer als das Produkt lösliche Kohlenwasserstoffe in größeren Mengen enthält. Für weitere Kohlenwasserstoffzuläufe, die außer dem Produkt-Kohlenwasserstoff im wesentlichen nur schwerer als der Produkt-Kohlenwasserstoff lösliche Kohlenwasserstoffe enthalten, wird in der Regel ein Zulaufpunkt in der Trennzone B oberhalb des Produktabzuges, in der Trennzone C oder auch in der Trennzone A verwendet. Für weitere Kohlenwasserstoffzuläufe, die außer dem Produkt-Kohlenwasserstoff im wesentlichen nur leichter als der Produkt-Kohlenwasserstoff lösliche Kohlenwasserstoffe enthalten, wird in der Regel ein Zulaufpunkt in der Trennzone B unterhalb des Produktabzuges, in der Trennzone A oder in der Trennzone D gewählt. Es kann jedoch auch zweckmäßig sein, für die weiteren Kohlenwasserstoffzuläufe andere als die beschriebenen bevorzugten Zulaufstellen zu wählen, z.B. um eine Austreifung zu verbessern, oder wenn eine destillative Abtrennung von den aus diesem Zulauf ins Produkt gelangenden Nebenkomponenten vorgesehen und möglich ist, oder wenn diese ins Produkt gelangende Nebenkomponente bei der Verarbeitung nicht stört.

- Dar das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefingemisch enthalten-de Produktstrom wird aus Trennzone B (über P) abgezogen, zweckmäßig aus einem mittleren Bereich, vorzugsweise aus einem Bereich, der sich zwischen dem oberen Fünftel und dem unteren Fünftel, insbesondere zwischen 05 dem oberen Viertel und dem unteren Viertel, von Trennzone B erstreckt. Er kann gasförmig oder flüssig, zweckmäßig gelöst im Lösungsmittel, abgezo-gen werden, wobei ein gasförmiger Abzug bevorzugt ist. Es kann zweckmäßig sein, aus den Trennzonen A, B, C und/oder D einen oder mehrere weitere 10 Produktströme abzuziehen. Im allgemeinen handelt es sich bei den weiteren Produktströmen um Kohlenwasserstoffgemische, die sich vom ersten Produkt-strom in der Zusammensetzung unterscheiden und deren Abzugsstelle von der Abzugsstelle des ersten Produktstromes verschieden ist. So kann es bei-spielsweise bei der Gewinnung von 1,3-Butadien aus einem C₄-Kohlenwasser-15 stoffgemisch vorteilhaft sein, aus Trennstufe B neben dem 1,3-Butadien-Produkt als weiteres Produkt Butan-, 1,3-Butadien- und Acetylen-freies oder -armes 2-Buten-cis oder Buten-Gemisch abzuziehen. Solche Buten-Ge-mische können z.B. zur Gewinnung der reinen Butene mit Vorteil eingesetzt werden.
- 20 Das im unteren Teil, im allgemeinen in der unteren Hälfte, vorzugsweise im unteren Drittel, beispielsweise am Boden der Trennzone A abgezogene be-ladene selektive Lösungsmittel und das im unteren Teil, im allgemeinen in der unteren Hälfte, vorzugsweise im unteren Drittel, beispielsweise am Boden der Trennzone B abgezogene beladene selektive Lösungsmittel werden 25 der Trennzone D (über L₆ und L₇) zugeführt, in der das die leichter lös-lichen Kohlenwasserstoffe enthaltende selektive Lösungsmittel von den Kohlenwasserstoffen ganz oder teilweise befreit wird. Die aus den Trennzonen A und B abgezogenen Ströme von beladenem Lösungsmittel können der Trenn-zone D nach vorheriger Vereinigung an einer Stelle zugeführt werden, oder 30 sie können der Trennzone D getrennt an unterschiedlichen Stellen zuge-führt werden. Die Zuführung der Lösungsmittelströme erfolgt zweckmäßig im oberen Teil der Trennzone D, vorzugsweise in der oberen Hälfte, insbeson-dere im oberen Drittel, beispielsweise am Kopf der Trennzone D. Das ganz oder teilweise von den Kohlenwasserstoffen befreite selektive Lösungsmit-35 tel wird zweckmäßig im unteren Teil der Trennzone D, vorzugsweise in der unteren Hälfte, insbesondere im unteren Drittel, beispielsweise am Boden der Trennzone D, abgezogen. Das abgezogene selektive Lösungsmittel wird zweckmäßig wieder zur Trennzone C zurückgeführt. Das Ausstreifen bzw. Ausgasen der Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Lösungsmittel in der 40 Trennzone D erfolgt im allgemeinen durch Wärmezufuhr, beispielsweise über einen Aufkocher, zweckmäßig im unteren Teil, vorzugsweise im unteren Drittel, insbesondere am Sumpf, v n Trennzone D. Dabei werden neben der Befreiung des Lösungsmittels von den Kohlenwasserstoffen zumindest teil-

weise die aufsteigenden Kohlenwasserstoffdämpfe erzeugt, die in den Trennzonen für die Trennung der Kohlenwasserstoffe benötigt werden. Gleichzeitig wird aus der Trennzone D der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltende Strom abgezogen. Dieser Strom wird im allgemeinen an einer Stelle abgezogen, die oberhalb des Abzuges des ganz oder teilweise von Kohlenwasserstoffen befreiten Lösungsmittels und unterhalb der Zuführung des beladenen Lösungsmittels zur Trennzone D liegt, im allgemeinen in einem mittleren Bereich, der sich zwischen dem unteren und oberen Fünftel, vorzugsweise zwischen dem unteren und oberen Viertel der Trennzone D erstreckt. Es ist möglich, innerhalb der Trennzone D eine oder mehrere Entspannungen und Kompressionen vorzunehmen.

Die aus dem oberen Teil der Trennzone D, im allgemeinen aus der oberen Hälfte, vorzugsweise aus dem oberen Drittel, insbesondere aus dem oberen Viertel, beispielsweise am Kopf, erhaltenen Kohlenwasserstoffe werden zweckmäßig auf die Trennzonen A und B verteilt, im allgemeinen im Verhältnis 1:50 bis 50:1, vorzugsweise 1:10 bis 10:1, insbesondere 1:5 bis 5:1. Die Kohlenwasserstoffe werden dabei den Trennzonen A und B zweckmäßig im unteren Teil, vorzugsweise in der unteren Hälfte, insbesondere im unteren Drittel, beispielsweise am Boden, zugeführt. Bei der Verteilung der aus dem oberen Teil der Trennzone D erhaltenen Kohlenwasserstoffe auf die Trennzonen A und B ist es praktisch unerheblich, ob die Kohlenwasserstoffe gemeinsam aus der Trennzone D entnommen und dann aufgeteilt oder gleich als zwei getrennte Ströme entnommen werden. Entsprechendes gilt für die Verteilung des aus der Trennzone C abgezogenen Stromes von beladenem Lösungsmittel auf die Trennzonen A und B.

Die aus den oberen Teilen der Trennzonen A und B, im allgemeinen aus den oberen Hälften, vorzugsweise aus den oberen Dritteln, insbesondere oberen Vierteln, z.B. aus dem Kopf, erhaltenen Kohlenwasserstoffe werden zweckmäßig ganz oder teilweise dem unteren Teil der Trennzone C, im allgemeinen der unteren Hälfte, vorzugsweise dem unteren Drittel, insbesondere dem unteren Viertel, zugeführt. Dabei können die Kohlenwasserstoffe der Trennzone C nach vorheriger Vereinigung an einer Stelle zugeführt werden, oder sie können der Trennzone D getrennt an unterschiedlichen Stellen zugeführt werden.

Zusätzlich zu der vorstehend beschriebenen Aufheizung am Sumpf der Trennzone D können weitere Wärmezufuhren in den Trennzonen A, B, C und/oder D vorgenommen werden. Bevorzugt werden für diese zusätzlichen Wärmezufuhren Stellen unterhalb des Zulaufs der Kohlenwasserstoffe bzw. des Produktabzugs. Solche Wärmezufuhren können z.B. durch Wärmeverbund mit dem ausgestrahlten Lösungsmittel erfolgen.

Aus den Trennzonen A, B, C und/oder D kann ebenfalls Wärmeabfuhr erfolgen. Bevorzugt wird eine Wärmeabfuhr aus der Trennzone A oberhalb des Zulaufs des Ausgangs-Kohlenwasserstoffgemisches sowie aus der Trennzone B oder C. Es kann jedoch auch erforderlich sein, Wärme aus der Trennzone D abzuführen, z.B. zur Einhaltung einer Maximaltemperatur eines Kompressors.

Die Trennzonen A bis D können konstruktiv in unterschiedliche Kolonnen aufgeteilt werden. Es können jedoch auch Teile von Trennzonen bzw. eine oder mehrere Trennzonen baulich miteinander kombiniert werden.

Figur 2 veranschaulicht beispielhaft eine der möglichen konstruktiven Lösungen. Zum leichteren Verständnis sind die Bezeichnungen der Ströme und Trennzonen ebenso wie in den nachfolgenden Figuren 3 bis 6 aus Figur 1 übernommen.

Trennzone C und Trennzone A oberhalb des Zulaufs F sind zu einer Kolonne kombiniert, ebenso die Trennzone A unterhalb des Zulaufs F und ein Teil der Trennzone D. Trennzone B ist als eine Kolonne ausgebildet. Die Trennzone D ist auf zwei Kolonnen und einen Gasabscheider verteilt.

Am Kopf der Trennzone C ist eine destillativ wirkende Trennzone aufgesetzt, um das Lösungsmittel und gegebenenfalls andere hochsiedende Komponenten zurückzuhalten. Ähnliche Trennzentren sind auch zur Reinigung des bzw. der Produkte P und des Nebenprodukts N, das die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthält, möglich. Es können jedoch auch gas/flüssig- oder flüssig/flüssig-Wasserwäschen, partielle Kondensatoren oder Destillationen zu diesem Zweck eingesetzt werden.

Figur 2 enthält einen weiteren Abzug (P_2) aus der Trennzone B. Aus diesem Abzug P_2 wird beispielsweise bei der Gewinnung von 1,3-Butadien aus einem C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch zusätzlich zu dem über Leitung P_1 abgezogenen 1,3-Butadien-Produkt als weiteres Produkt 2-Buten-cis oder Buten-Gemisch abgezogen.

Figur 3 zeigt eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Sie dient zur Illustration, daß das Produkt P nicht notwendigerweise als Seitenabzug einer Kolonne abgezogen werden muß, sondern als Seitenabzug aus Trennzone B, die in diesem Beispiel auf zwei Kolonnen verteilt ist, abgezogen werden kann.

Figur 4 zeigt eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Statt mit Wasserwäsche oder einer Kohlenwasserstoffwäsche, die nur zur Rückhaltung des Lösungsmittels dienen, wird eine destillative Trennzone E zur Feinreinigung des Produkts angewandt. Bei der Anwendung des 05 erfindungsgemäßen Verfahrens auf die Gewinnung von 1,3-Butadien aus einem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch ergeben sich durch diese Arbeitsweise folgende Vorteile:

- 1) Sowohl leichter als 1,3-Butadien lösliche Komponenten, wie 1,2-Butadien und/oder 1-Butin, als auch schwerer als 1,3-Butadien lösliche Komponenten, wie die 2-Butene, werden durch Trennzone E zurückgehalten. In Trennzone B können deren Konzentrationen somit höher sein als ohne destillative Trennzone E. Da diese Komponenten Schlüsselkomponenten der Trennung sind, kann der Lösungsmittelumlauf reduziert und 15 hochwertige Energie eingespart werden. Der Waschteil der Extraktivdestillation wirkt als Abtriebsteil der Destillation bezüglich 2-Buten, der Strippteil der Extraktivdestillation als Abtriebsteil der Destillation bezüglich 1,2-Butadien. Es ist möglich, den gesamten oder nur einen Teil des in Trennzone B aufsteigenden Kohlenwasser- 20 stoffdampfes abzuziehen und in Trennzone E einzuspeisen. Der im Ober- teil der Trennzone B benötigte Kohlenwasserstoffdampf kann durch Rück- führung aus Trennzone E und/oder durch Aufkochung des Lösungsmittels gewonnen werden. Es kann auch zweckmäßig sein, vom unteren Teil der Trennzone E einen Teilstrom zu entnehmen und in Trennzone D und/oder 25 A unterhalb des Zulaufs einzuspeisen, um Konzentrationsbäuche zu ver- mindern.
- 2) Die destillative Trennzone E kann mit preiswerter Abwärme, z.B. mit heißem Kondensat oder auf niedrigen Temperaturen befindlichem Dampf, 30 betrieben werden, da das Temperaturniveau der Verdampfung niedrig liegt.
- 3) Trennzone E dient gleichzeitig zum Zurückhalten des selektiven Lö- sungsmitteles.

Auch für die Anwendung der destillativen Trennzone E ist die örtliche Aufstellung, d.h. ob sie beispielsweise auf der Trennzone B aufgesetzt oder daneben aufgestellt wird, unerheblich.

- 40 Weitere beispielhafte Ausführungsformen enthalten Figur 5a und Figur 5b. Die parallelen Trennzenen A und B werden apparativ in ein und demselben Kolonnenmantel untergebracht. Zur Trennung der beiden Zonen A und B von- einander ist ein senkrechttes Trennblech eingebaut. Gegebenenfalls können

auch noch weitere Trennzonen, z.B. Destillationen, in den Kolonnenmantel mit eingebaut werden, die ebenfalls durch Trennblech von den übrigen Systemen abgetrennt werden. Beispielsweise zeigt Figur 5b eine destillative Trennzone E, die zusätzlich zu den extraktivdestillativen Trennzonen A und B in den Kolonnenmantel mit eingebaut ist. Dabei enthält Trennzone E selbst wiederum zwei teilweise parallele Trennzonen.

Figuren 6a und 6b zeigen beispielhafte Ausführungsformen für die gleichzeitige Gewinnung eines weiteren Produktes aus dem Ausgangs-C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch, z.B. aus einem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch neben der Gewinnung von 1,3-Butadien als Produkt P₁ die Gewinnung von Butenen als Produkt P₂. Die Trennzone B ist in zwei Teiltrennzonen B₁ und B₂ aufgeteilt, aus denen die Produkte P₁ (z.B. 1,3-Butadien) und P₂ (z.B. ein Butengemisch) abgezogen werden. Außer den Trennzonen A, B, C und D ist in Figur 6a eine weitere Trennzone G eingeführt, in der das Destillat R nach oben angereichert und Produkte P₁ und P₂ nach unten angereichert werden.

Das nachstehende Beispiel dient der weiteren Erläuterung der Erfindung.

20

Beispiel

In einer Versuchsanlage zur Gewinnung von 1,3-Butadien mittels Extraktivdestillation wurde ein C₄-Kohlenwasserstoffgemisch gemäß dem Fließbild von Figur 3 unter Verwendung von wäbrigem N-Methylpyrrolidon (NMP) mit einem Gehalt von 8 Gew.% Wasser, bezogen auf das NMP/Wasser-Gemisch, als selektivem Lösungsmittel in ein 1,3-Butadien-Produkt, ein Butan/Buten-Gemisch und ein die C₄-Acetylene enthaltendes Gemisch aufgetrennt. Das eingesetzte C₄-Kohlenwasserstoffgemisch hatte die folgende Zusammensetzung:

Butane	4,1 Gew.%
Butene	49,3 Gew.%
1,3-Butadien	45,0 Gew.%
C ₄ -Acetylene	0,9 Gew.%
Andere Kohlenwasserstoffe	0,7 Gew.%

Der Versuchsanlage wurden 0,139 kg/h C₄-Kohlenwasserstoffgemisch über Leitung F zugeführt. Über Leitung P wurde 1,3-Butadien-Produkt mit einer Reinheit von 99,1 % abgezogen. Das Butan/Buten-Gemisch wurde als Destillat über Leitung R erhalten, und das die C₄-Acetylene enthaltende Gemisch über Leitung N abgezogen. Über Leitung L₁ wurde der Versuchsanlage selektivdestilliert.

0141358

tives Lösungsmittel in einer Menge von 1,46 kg/h zugeführt. Das zuführte selektive Lösungsmittel wurde im Verhältnis 2,7:1 auf die Trennzonen A und B verteilt.

- 05 Führte man dagegen die Auf trennung des C₄-Kohlenwasserstoffgemisches in 1,3-Butadienprodukt mit einer Reinheit von 99,1 %, Butan/Buten-Gemisch und das die C₄-Acetylene enthaltende Gemisch in einer konventionell verschalteten zweistufigen Extraktivdestillation durch, so mußten der ersten und zweiten Stufe der Extraktivdestillation insgesamt 1,66 kg/h des selektiven Lösungsmittels zugeführt werden, um den gleichen Trenneffekt zu erzielen, d.h. die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzielung der gleichen Reinheit benötigte Lösungsmittelmenge war um 12 % niedriger als die bei konventioneller Schaltung benötigte Gesamtlösungsmittelmenge. Mit dem neuen Verfahren konnten somit erhebliche Energieeinsparungen gegenüber dem konventionellen Verfahren erzielt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung eines konjugierten Diolefins und/oder Olefins bzw. Olefingemisches aus einem das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefine enthaltenden C_4 - oder C_5 -Kohlenwasserstoffgemisch, welches im selektiven Lösungsmittel schwerer als das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. die Olefine lösliche Kohlenwasserstoffe und im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe als das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. die Olefine enthält, bei dem das C_4 - oder C_5 -Kohlenwasserstoffgemisch mittels Extraktivdestillation in ein die schwerer löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltendes Destillat, einen das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefingemisch enthaltenden Produktstrom und einen die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Strom aufgetrennt wird, durch gekennzeichnet, daß man die Extraktivdestillation unter Verwendung

- 20
- einer Destillatabzugszone (= Trennzone C),
 - einer Zulaufzone für das Ausgangs- C_4 - oder C_5 -Kohlenwasserstoffgemisch (= Trennzone A),
 - einer Produktabzugszone für den Produktstrom (= Trennzone B) und
 - einer Austreifzone, in der das selektive Lösungsmittel zurückgewonnen und aus der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltende Strom abgezogen wird (= Trennzone D),

25 durchführt, wobei man

- 30
- a) das Ausgangs- C_4 - oder C_5 -Kohlenwasserstoffgemisch der Trennzone A zuführt,
 - b) das der Extraktivdestillation zuzuführende selektive Lösungsmittel im oberen Teil der Trennzone C zugibt,
 - c) das im unteren Teil der Trennzone C erhaltene beladene selektive Lösungsmittel zu einem Teil im oberen Teil der Trennzone A und zum anderen Teil im oberen Teil der Trennzone B zuführt,
 - 35 d) das im unteren Teil der Trennzone A erhaltene beladene selektive Lösungsmittel und das im unteren Teil der Trennzone B erhaltene beladene selektive Lösungsmittel der Trennzone D zuführt, aus der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe

enthaltende Strom und ein Strom des von den Kohlenwasserstoffen ganz oder teilweise befreiten selektiven Lösungsmittels abgezogen werden,

- 05 e) aus der Trennzone B einen das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefingemisch enthaltenden Produktstrom abzieht und f) aus der Trennzone C das Destillat abzieht.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die im Gegenstrom zum selektiven Lösungsmittel in den parallelen Trennzentren A und B aufsteigenden Kohlenwasserstoffe ganz oder teilweise dem unteren Teil der Trennzone C zugeführt werden.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Gewinnung von 1,3-Butadien aus einem 1,3-Butadien enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffgemisch angewendet wird, welches gesättigte und einfache olefinisch ungesättigte C₄-Kohlenwasserstoffe als im selektiven Lösungsmittel schwerer lösliche Kohlenwasserstoffe und höhere Acetylene und gegebenenfalls 1,2-Butadien als im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe enthält.
- 2 25 4. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Gewinnung von n-Buten oder n-Butengemischen aus einem n-Buten oder n-Butene enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffgemisch angewendet wird.
- 25 5. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Gewinnung von Isopren aus einem Isopren enthaltenden C₅-Kohlenwasserstoffgemisch angewendet wird.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den 1,3-Butadien enthaltenden Produktstrom zur Feinreinigung einer destillativ wirkenden Trennzone (= Trennzone E) zuführt, der gereinigtes 1,3-Butadien als Kopf- oder als Seitenabzug entnommen wird, und das Sumpfprodukt der Trennzone E den Trennzentren A, B und/oder D zuführt.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die destillative Trennzone E zur Feinreinigung des 1,3-Butadiens zwei teilweise parallele Trennzentren enthält.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur gleichzeitigen Gewinnung eines weiteren Produktstromes eine weitere extraktivdestillativ wirkende, teilweise zu den Trennzentren A und B parallele Trennzone (= Trennzone G) angewendet wird.

0141356

9. Verfahren nach Anspruch 3 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man neben dem 1,3-Butadien enthaltenden Produktstrom einen n-Buten oder n-Butengemisch enthaltenden Produktstrom gewinnt.

05 10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Ausgangs-C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch den Trennzentren A, B, C und/oder D ein weiterer bzw. weitere aufzutrennende C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoffgemische, die sich in der Zusammensetzung vom Ausgangs-C₄- oder C₅-Kohlenwasserstoffgemisch unterscheiden, zugeführt werden.

15 11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem aus Trennzeile B abgezogenen Produktstrom aus den Trennzentren A, B, C und/oder D ein weiterer bzw. weitere Produktströme abgezogen werden.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehr als zwei parallele Trennzentren in einem Kolonnenmantel untergebracht werden.

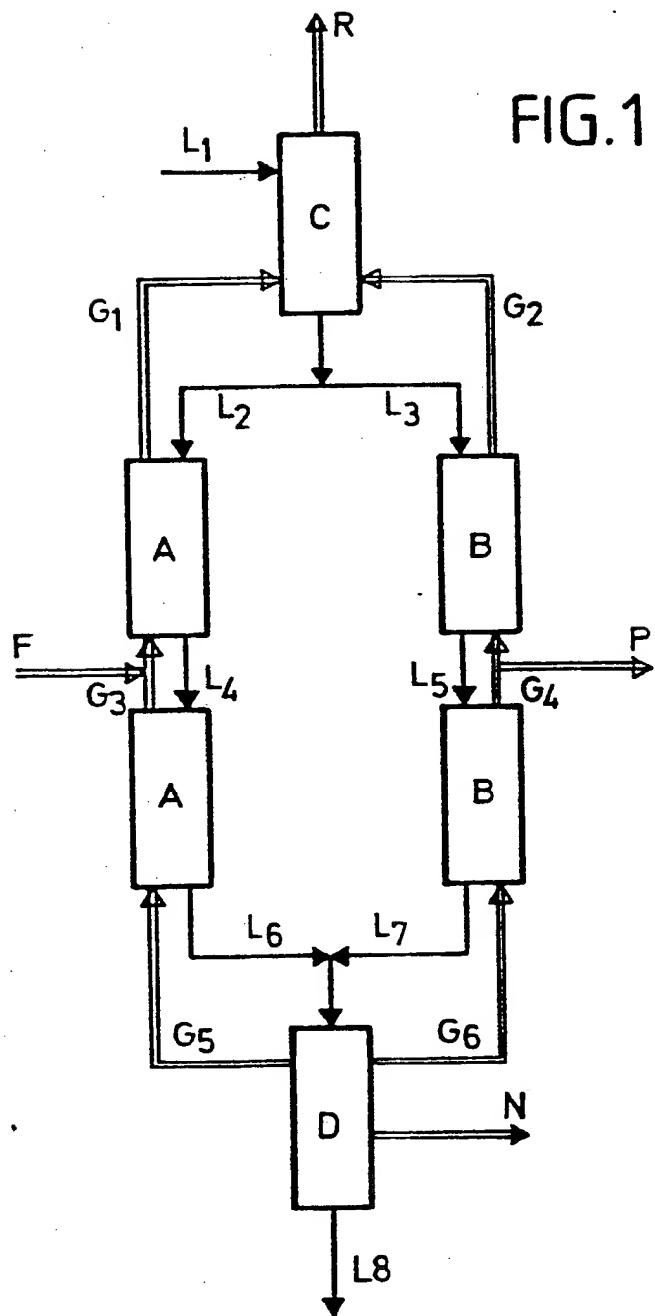
20 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die parallelen Trennzentren durch senkrechte Trennwände oder konzentrische Rohre voneinander getrennt werden.

25 Zeichn.

1/6

0141356

FIG.1



O.Z. 0050,36790

2/6

0141356

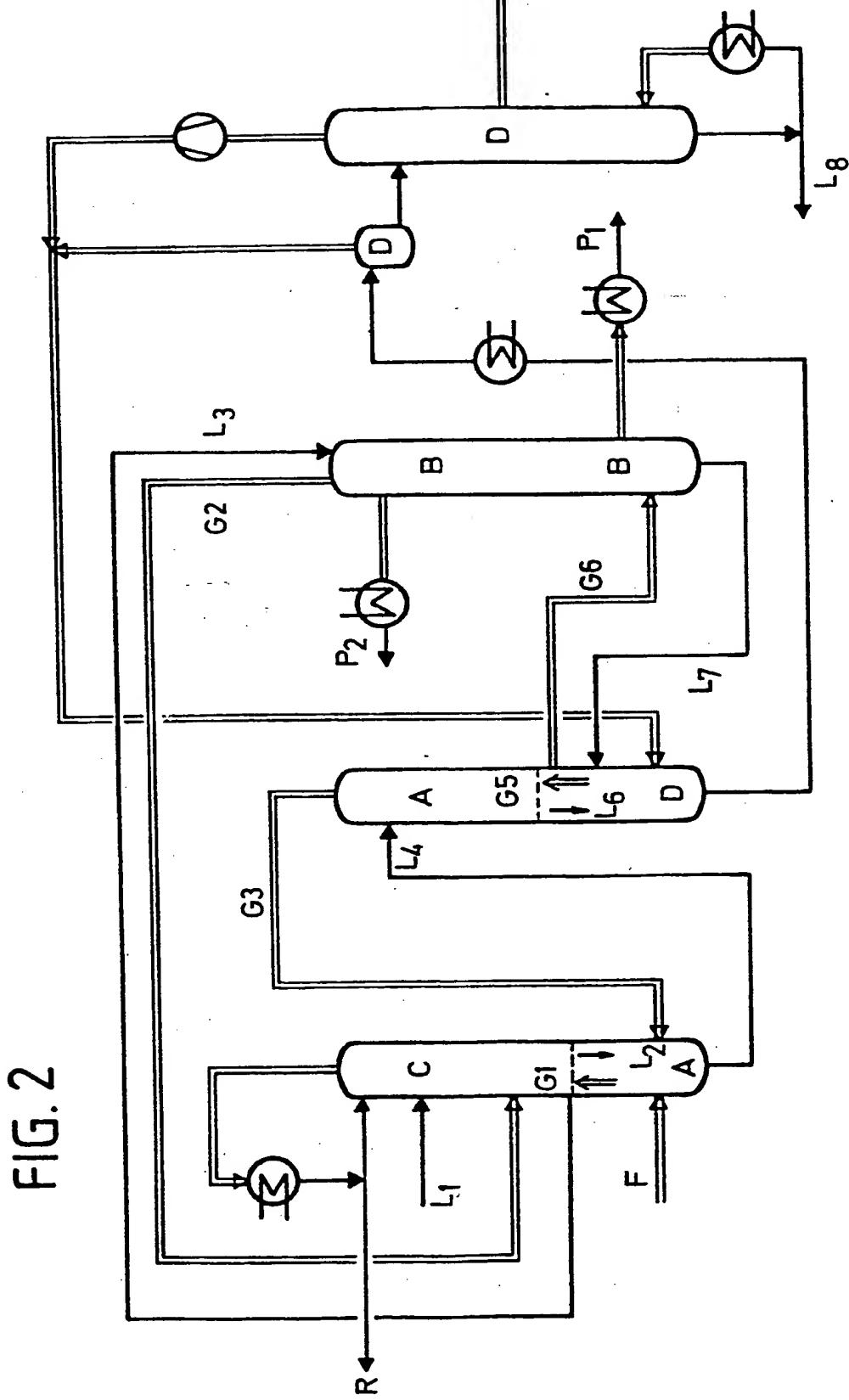


FIG. 2

0141356

3/6

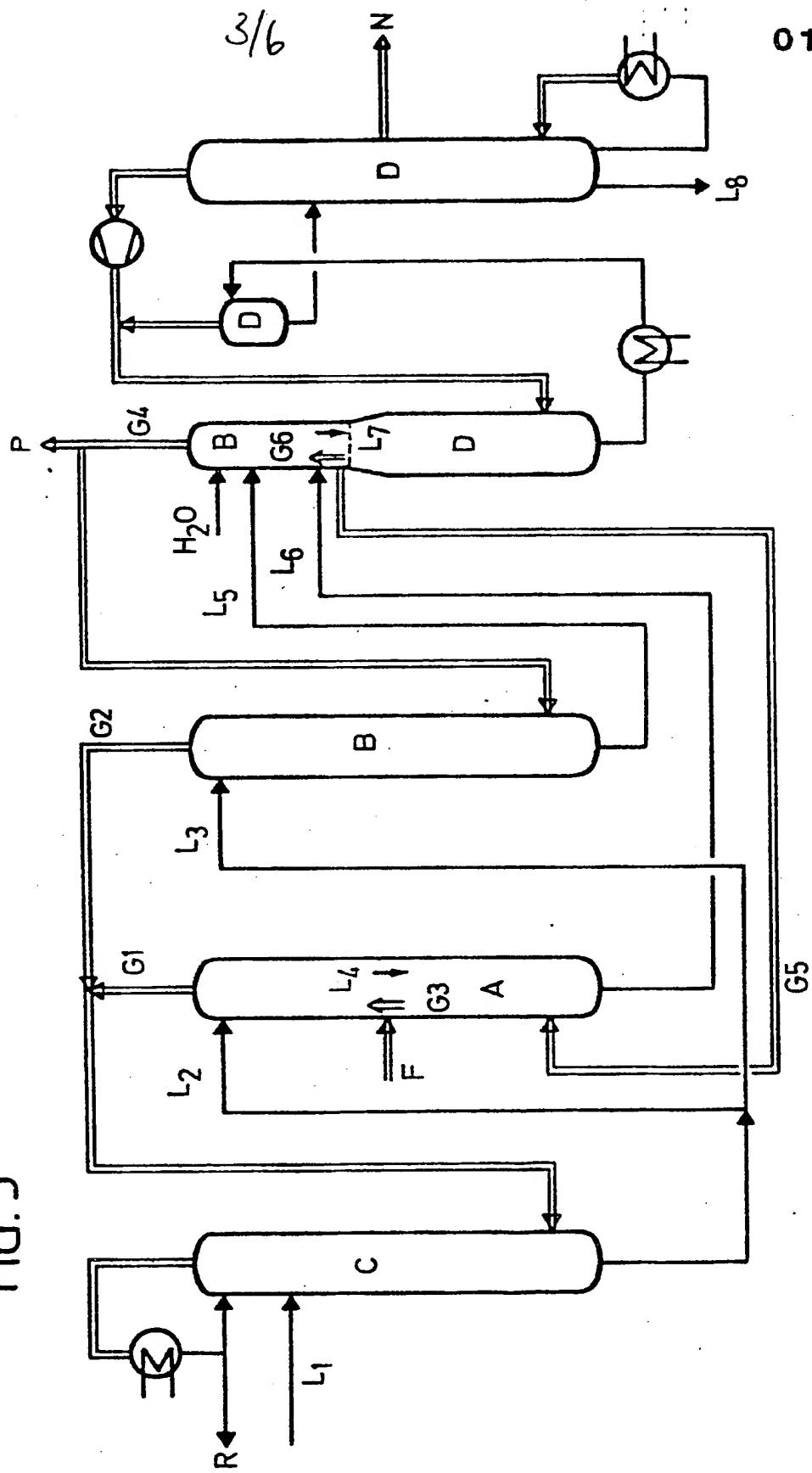


FIG. 3

0141356

4/6

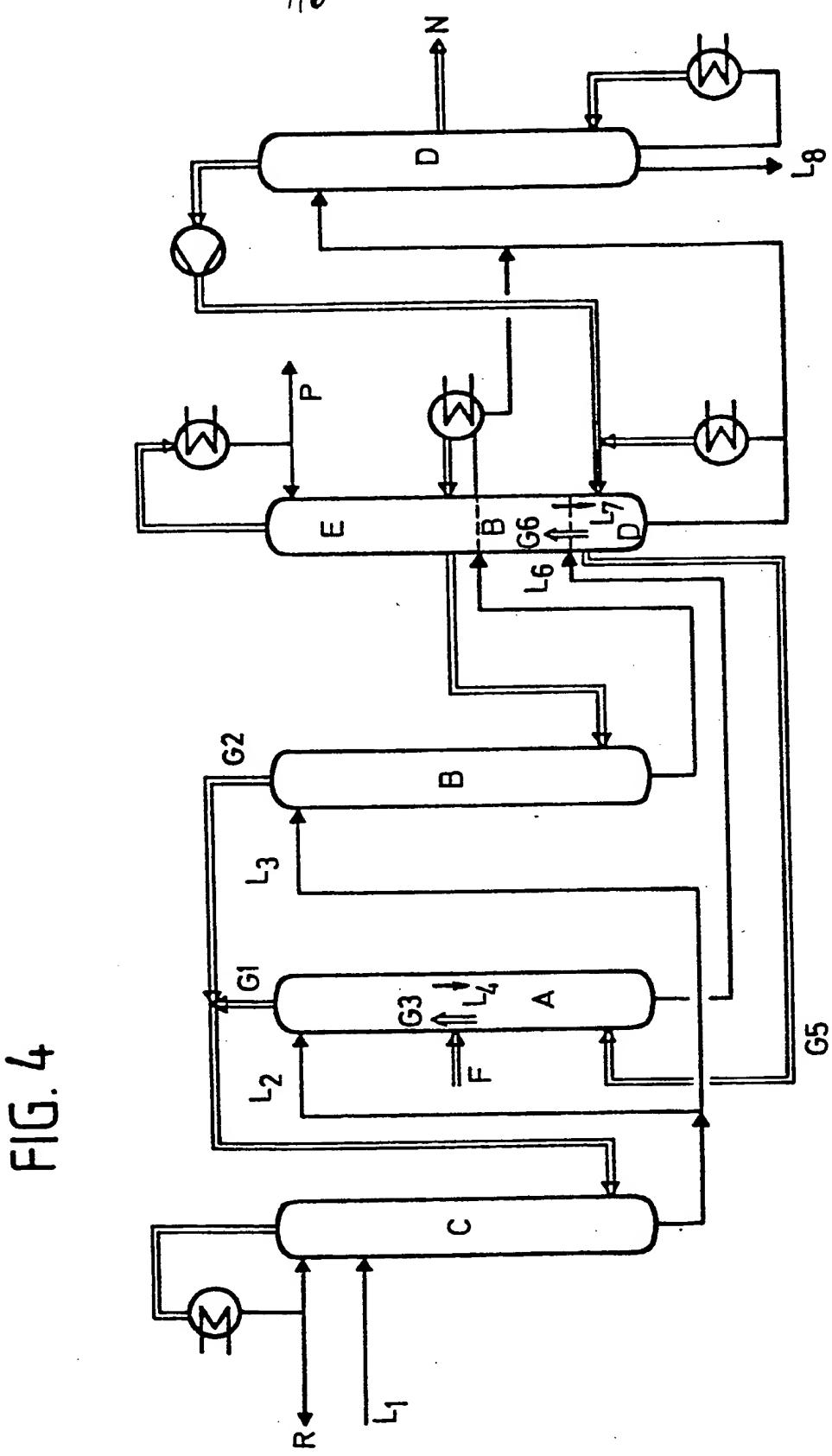


FIG. 4

5/6

0141356

FIG. 5a

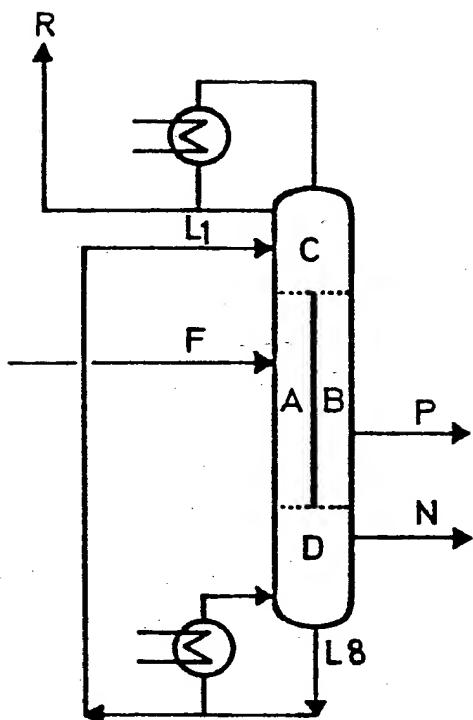
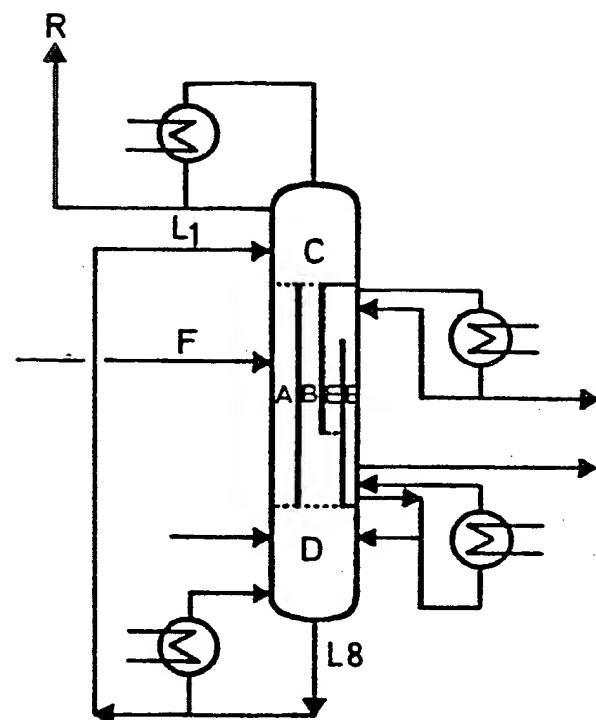


FIG. 5b



O.Z. 0050/36780

0141356

6/6

FIG. 6a

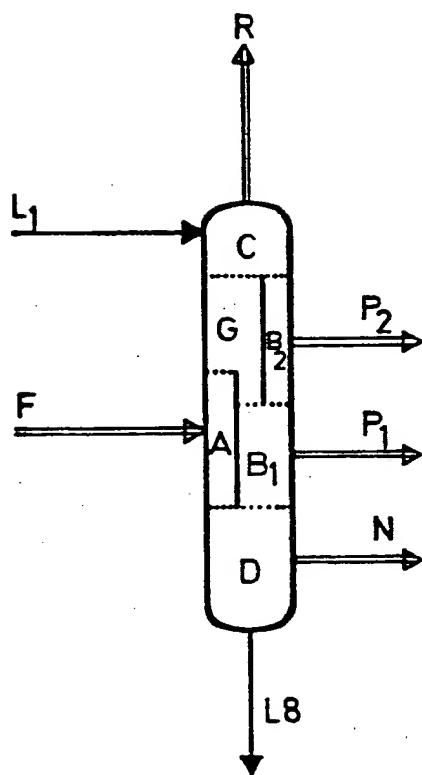


FIG. 6b

